

31.01.00

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

2000.01.17

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年 5月11日

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第129942号

出 願 人

Applicant (s):

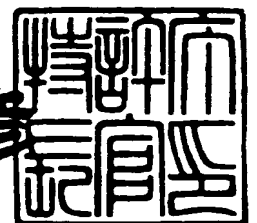
帝人化成株式会社

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 3月 3日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近藤 隆彦



出証番号 出証特2000-3011660

【書類名】 特許願

【整理番号】 P32581

【提出日】 平成11年 5月11日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09D183/00
C09D133/00
C08L 69/00

【発明の名称】 表面を保護された透明ポリカーボネート樹脂成形体

【請求項の数】 5

【発明者】
【住所又は居所】 東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 帝人化成株式会
社内

【氏名】 浴中 達矢

【発明者】
【住所又は居所】 東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 帝人化成株式会
社内

【氏名】 今中 嘉彦

【特許出願人】
【識別番号】 000215888

【氏名又は名称】 帝人化成株式会社

【代表者】 安居 祥策

【代理人】
【識別番号】 100077263

【弁理士】
【氏名又は名称】 前田 純博

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 011534

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9702397

【プルーフの要否】 要

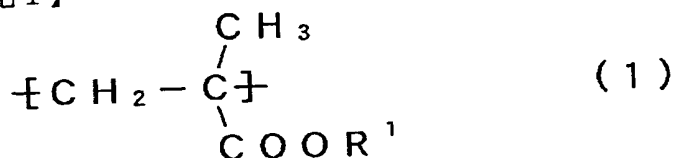
【書類名】 明細書

【発明の名称】 表面を保護された透明ポリカーボネート樹脂成形体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 透明ポリカーボネート樹脂基材の少なくとも 1 つの表面に、
第 1 層として、塗膜樹脂の少なくとも 5 0 重量%がアクリル樹脂であって、且
つ該アクリル樹脂は、下記式 (1)

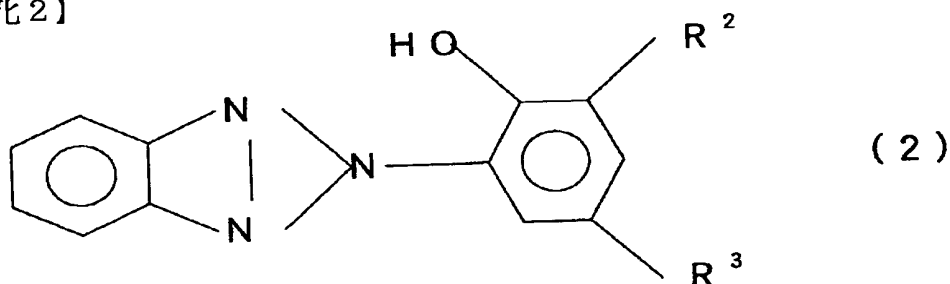
【化 1】



(但し、式中 R^1 は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基である。)

で示される繰返し単位を 5 0 モル%以上含むアクリル樹脂である塗膜樹脂と下
記式 (2)

【化 2】



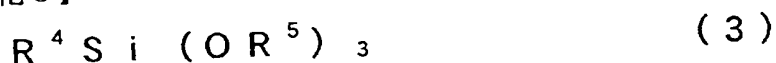
(但し、式中 R^2 は水素原子または炭素数 1 ~ 5 のアルキル基であり、 R^3 は炭素
数 6 ~ 1 2 のアルキル基である。)

で示される構造を有する紫外線吸収剤を含有する層を積層し、次いで、その上に
第 2 層として、

(A) コロイダルシリカ (a 成分)、

(B) 下記式 (3) で表わされるトリアルコキシシランの加水分解縮合物 (b 成
分)

【化 3】



(但し、式中 R^4 は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、ビニル基、またはメタクリロキシ基、アミノ基、グリシドキシ基、3, 4-エポキシシクロヘキシル基からなる群から選ばれる 1 以上の基で置換された炭素数 1 ~ 3 のアルキル基であり、 R^5 は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基である。)

および (C) 下記式 (4) で表わされるテトラアルコキシシランの加水分解縮合物 (c 成分)

【化 4】



(但し、式中 R^6 は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基である。)

からなるオルガノシロキサン樹脂を熱硬化した塗膜層を積層してなることを特徴とする表面を保護された透明ポリカーボネート樹脂成形体。

【請求項 2】 第 1 層中の紫外線吸収剤が、塗膜樹脂 100 重量部に対して 3 ~ 50 重量部の範囲である請求項 1 記載の表面を保護された透明ポリカーボネート樹脂成形体。

【請求項 3】 第 1 層中のアクリル樹脂が、前記式 (1) および下記式 (5)

【化 5】

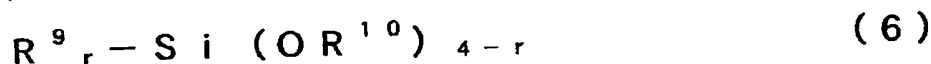


(但し、式中 X は水素原子もしくはメチル基であり、 R^7 は炭素数 2 ~ 5 のアルキレン基であり、 R^8 は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基であり、 n は 0 または 1 の整数である。)

で示される繰り返し単位からなる共重合体であり、且つ前記式 (1) で示される繰り返し単位と前記式 (5) で示される繰り返し単位のマール比が 99.99 : 0.01 ~ 50 : 50 の範囲である請求項 1 記載の表面を保護された透明ポリカーボネート樹脂成形体。

【請求項 4】 第 1 層の塗膜樹脂が、下記式 (6)

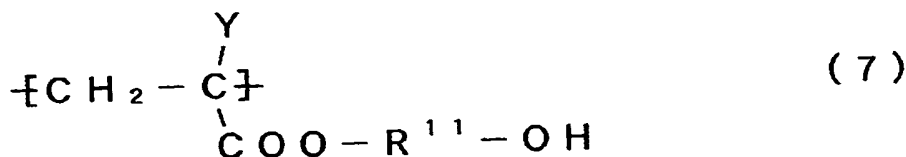
【化 6】



(但し、式中 R^9 は炭素数 1～4 のアルキル基、ビニル基、またはメタクリロキシ基、アミノ基、グリシドキシ基、3, 4-エポキシシクロヘキシル基からなる群から選ばれる 1 以上の基で置換された炭素数 1～3 のアルキル基であり、 R^{10} は炭素数 1～4 のアルキル基であり、 r は 0～2 の整数である。)

で表わされる化合物の加水分解縮合物 1～40 重量% ($R^9_r - SiO_{4-r/2}$ に換算した重量) と、前記式 (1) および下記式 (7)

【化 7】



(但し、式中 Y は水素原子もしくはメチル基であり、 R^{11} は炭素数 2～5 のアルキレン基である。)

で示される繰り返し単位からなる共重合体であり、且つ前記式 (1) で示される繰り返し単位と前記式 (7) で示される繰り返し単位のマール比が 99 : 1～50 : 50 であるアクリル樹脂 99～60 重量%との混合物または反応物、およびかかる混合物または反応物 100 重量部に対してメラミン樹脂 0～20 重量部からなる塗膜樹脂である請求項 1 記載の表面を保護された透明ポリカーボネート樹脂成形体。

【請求項 5】 第 2 層が、

(A) コロイダルシリカ (a 成分)、

(B) 前記式 (3) で表わされるトリアルコキシシランの加水分解縮合物 (b 成分) および

(C) 前記式 (4) で表わされるテトラアルコキシシランの加水分解縮合物 (c 成分)

からなるオルガノシロキサン樹脂であって a 成分が 5～45 重量%、b 成分が R

$4\text{SiO}_{3/2}$ に換算して50～80重量%、c成分が SiO_2 に換算して2～30重量%であるオルガノシロキサン樹脂を熱硬化させた塗膜層である請求項1記載の表面を保護された透明ポリカーボネート樹脂成形体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は表面を保護された透明ポリカーボネート樹脂成形体に関する。さらに詳しくは透明ポリカーボネート樹脂基材にアクリル樹脂を主とし、特定構造の紫外線吸収剤を含有する層と特定のオルガノシロキサンの硬化物層とを順次積層した耐摩耗性および耐候性が著しく改善された透明ポリカーボネート樹脂成形体に関する。

【0002】

【従来の技術】

プラスチック基材は、耐衝撃性、軽量性、加工性等の特長を生かして、多方面の用途で使用されている。特にポリカーボネート樹脂は、透明であるという特長を生かしてガラスの代替として幅広く利用されている。しかし、ポリカーボネート樹脂は耐摩耗性に乏しく表面が傷つきやすく、また溶剤に侵されやすい等の欠点を有している。

【0003】

近年、その軽量性、安全性を活かして窓ガラス、殊に自動車の窓ガラスに有機ガラスとしてポリカーボネート樹脂シートを適用しようとする動きがある。このような用途にポリカーボネート樹脂シートを適用する場合、例えば前面ガラスではワイパー作動時のすり傷発生を防止する必要がある、サイドウィンドーではウィンドー昇降時のすり傷発生を防止する必要がある。また、自動車窓ガラスは屋外の様々な環境に長期間さらされる。このような用途ではガラス並みの特に高いレベルの耐摩耗性および耐候性が要求される。

【0004】

これらの欠点を改良する目的で、従来からプラスチック基材に必要であれば接着層を形成し、その表面をシロキサン系の硬化被膜を被覆することにより耐摩耗

性を改良する数多くの提案がなされてきている。例えば特開昭51-2736号公報および特開昭55-94971号公報にはトリヒドロキシシラン部分縮合物とコロイダルシリカからなるコーティング用組成物が記載されている。また、特開昭48-26822号公報および特開昭51-33128号公報にはアルキルトリアルコキシシランとテトラアルコキシシランとの部分縮合物を主成分とするコーティング用組成物が記載されている。さらに特開昭63-278979号公報および特開平1-306476号公報にはアルキルトリアルコキシシランとテトラアルコキシシランとの縮合物にコロイド状シリカを添加したコーティング用組成物が記載されている。

【0005】

また、ポリカーボネート樹脂基材、接着層（プライマー層）、シロキサン系樹脂硬化被膜からなる被覆プラスチック成形体において接着層に紫外線吸収剤を含有せしめることにより、耐候性を改良する数多くの提案がなされてきている。例えば特開昭61-86259号公報、特開平2-16048号公報、特開平2-16129号公報および特開平5-255526号公報などを挙げることが出来る。

【0006】

しかしながら、これらのコーティング用組成物から得られる硬化被膜を透明プラスチック基材に積層したものはある程度の優れた耐摩耗性を有しているが、特に自動車窓ガラス等の用途に対して耐摩耗性は十分でなく、さらなる耐摩耗性の改良が求められている。また、紫外線吸収剤についても、その種類によっては、ポリカーボネート樹脂の劣化に対して不十分な性能であったり、アクリル樹脂との相溶性が十分でなかったり、シロキサン系樹脂コート液に対しての溶解性が高くなる等の性状を有することで、紫外線吸収剤を多量に添加する必要があったり、長期の屋外暴露により添加した紫外線吸収剤がブリードアウトして、コーティング膜が剥離したり、ポリカーボネート樹脂成形体が黄変したりするなどの問題があった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、従来にない高いレベルの耐摩耗性を付与しうる硬化被膜で表面を保護された耐候性に優れた透明ポリカーボネート樹脂成形体を提供することにある。

【0008】

本発明者は、この目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、透明ポリカーボネート樹脂基材表面にアクリル樹脂を主とし、特定構造を有する紫外線吸収剤を含有する第1層とコロイダルシリカ、トリアルコキシシラン加水分解縮合物およびテトラアルコキシシラン加水分解縮合物からなるオルガノシロキサン樹脂を熱硬化してなる第2層を第1層から順次積層することにより、従来にない高いレベルの耐摩耗性および耐候性を付与しうる硬化被膜で表面を保護された透明ポリカーボネート樹脂成形体が見出され、本発明に到達した。

【0009】

【課題を解決するための手段】

すなわち、本発明によれば、透明ポリカーボネート樹脂基材の少なくとも1つの表面に、

第1層として、塗膜樹脂の少なくとも50重量%がアクリル樹脂であって、且つ該アクリル樹脂は、下記式(1)

【0010】

【化8】



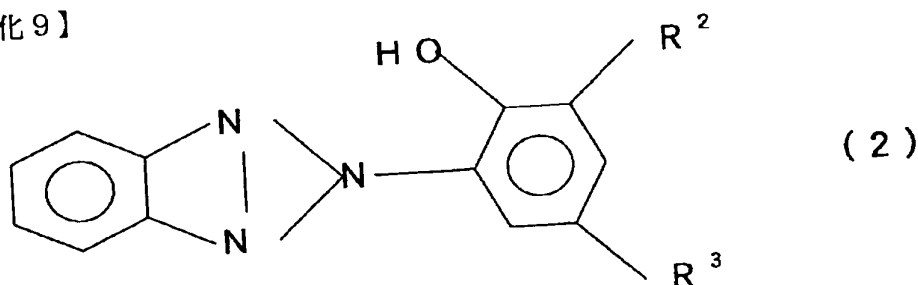
【0011】

(但し、式中R¹は炭素数1~4のアルキル基である。)

で示される繰り返し単位を50モル%以上含むアクリル樹脂である塗膜樹脂と下記式(2)

【0012】

【化9】



【0013】

(但し、式中 R^2 は水素原子または炭素数1～5のアルキル基であり、 R^3 は炭素数6～12のアルキル基である。)

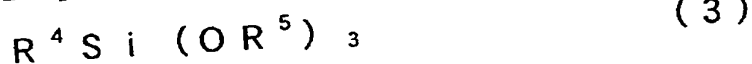
で示される構造を有する紫外線吸収剤を含有する層を積層し、次いで、その上に第2層として、

(A) コロイダルシリカ (a成分)、

(B) 下記式(3)で表わされるトリアルコキシシランの加水分解縮合物 (b成分)

【0014】

【化10】



【0015】

(但し、式中 R^4 は炭素数1～4のアルキル基、ビニル基、またはメタクリロキシ基、アミノ基、グリシドキシ基、3,4-エポキシシクロヘキシル基からなる群から選ばれる1以上の基で置換された炭素数1～3のアルキル基であり、 R^5 は炭素数1～4のアルキル基である。)

および (C) 下記式(4)で表わされるテトラアルコキシシランの加水分解縮合物 (c成分)

【0016】

【化11】



【0017】

(但し、式中 R^6 は炭素数1～4のアルキル基である。)

からなるオルガノシロキサン樹脂を熱硬化した塗膜層を積層してなることを特徴とする表面を保護された透明ポリカーボネート樹脂成形体が提供される。

【0018】

本発明において、第1層として、透明ポリカーボネート樹脂基材表面に積層される塗膜樹脂は、その少なくとも50重量%、好ましくは少なくとも60重量%、より好ましくは少なくとも70重量%がアクリル樹脂である。アクリル樹脂が50重量%より少なくなると、透明ポリカーボネート樹脂基材および第2層のオルガノシロキサン樹脂熱硬化層との密着性が劣り好ましくない。

【0019】

また、上記アクリル樹脂は、前記式(1)で示される繰り返し単位を50モル%以上、好ましくは60モル%以上、より好ましくは70モル%以上含むアクリル樹脂である。アクリル樹脂中の前記式(1)で示される繰り返し単位が50モル%未満では、透明ポリカーボネート樹脂基材および第2層のオルガノシロキサン樹脂熱硬化層との密着性が劣り好ましくない。

【0020】

上記アクリル樹脂は、50モル%以上のアルキルメタクリレートモノマーと50モル%以下のビニル系モノマーを重合して得られるポリマーである。アルキルメタクリレートモノマーとしては、具体的にメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレートおよびブチルメタクリレートが挙げられ、これらは単独または2種以上を混合して使用できる。なかでもメチルメタクリレートおよびエチルメタクリレートが好ましい。

【0021】

また、他のビニル系モノマーとしてはアルキルメタクリレートモノマーと共重

合可能なものであり、殊に接着性あるいは耐候性等の耐久性の面で、アクリル酸、メタクリル酸またはそれらの誘導体が好ましく使用される。具体的にはアクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸アミド、メタクリル酸アミド、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ドデシルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、N, N-ジエチルアミノエチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン等が挙げられ、これらは単独または2種以上を混合して使用できる。また、アクリル樹脂の2種以上を混合した混合物であってもよい。

【0022】

また、かかるアクリル樹脂は、熱硬化型であることが好ましく、0.01モル%~50モル%の架橋性の反応基を持つビニル系モノマーを含有することが望ましい。かかる架橋性の反応基を持つビニル系モノマーとしてはアクリル酸、メタクリル酸、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、ビニルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン等が挙げられる。

【0023】

上記アクリル樹脂の分子量は、重量平均分子量で20,000以上が好ましく、50,000以上がより好ましく、また、重量平均分子量で1千万以下のものが好ましく使用される。かかる分子量範囲の上記アクリル樹脂は、第1層としての密着性や強度などの性能が十分に発揮され好ましい。

【0024】

また、上記アクリル樹脂の好ましい態様として、前記式(1)および下記式(5)

【0025】

【化12】



【0026】

(但し、式中Xは水素原子もしくはメチル基であり、 R^7 は炭素数2～5のアルキレン基であり、 R^8 は炭素数1～4のアルキル基であり、nは0または1の整数である。)

で示される繰り返し単位からなる共重合体であり、且つ前記式(1)で示される繰り返し単位と前記式(5)で示される繰り返し単位のマール比が99.99:0.01～50:50の範囲であり、好ましくは99:1～60:40の範囲であり、より好ましくは97:3～70:30の範囲であるアクリル樹脂が採用される。このアクリル樹脂共重合体は、第1層として透明ポリカーボネート樹脂基材表面に積層される塗膜樹脂の少なくとも50重量%、好ましくは少なくとも70重量%、より好ましくは少なくとも90重量%であり、典型的には、塗膜樹脂が実質的にこのアクリル樹脂共重合体であることが望ましい。

【0027】

かかるアクリル樹脂は、アルキルメタクリレートモノマーとアルコキシシリル基を有するアクリレートまたはメタクリレートモノマーを上記範囲の割合で重合して得られるコポリマーである。かかるアルコキシシリル基を有するアクリレートまたはメタクリレートモノマーとしては、具体的には、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシランおよび3-アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン等が挙げられ、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシランおよび3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシランが好ましく、特に3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランが好ましく使用される。

【0028】

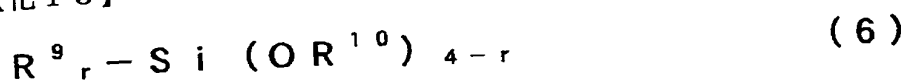
アルコキシシリル基を有するアクリレートまたはメタクリレート系モノマーをアルキルメタクリレートモノマーに共重合して得られたアクリル樹脂を使用することにより、第2層のオルガノシロキサン樹脂熱硬化層との接着性がより高まり、透明ポリカーボネート樹脂成形体の耐熱水性がさらに向上し、また、上記割合の範囲で共重合したものは、ゲル化し難く保存安定性に優れる。かかる共重合体は、アルコキシシリル基を有するため、第2層と構造的に類似しており親和性があるため、第2層との密着性がより高まるものと推定される。

【0029】

また、上記第1層の塗膜樹脂の好ましい態様としては、下記式(6)

【0030】

【化13】

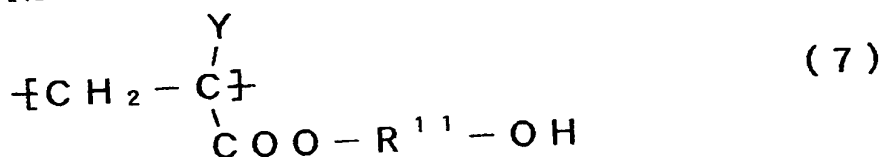


【0031】

(但し、式中 R^9 は炭素数1～4のアルキル基、ビニル基、またはメタクリロキシ基、アミノ基、グリシドキシ基、3,4-エポキシシクロヘキシル基からなる群から選ばれる1以上の基で置換された炭素数1～3のアルキル基であり、 R^{10} は炭素数1～4のアルキル基であり、 r は0～2の整数である。)で表わされる化合物の加水分解縮合物1～40重量% ($R^9_r - SiO_{4-r/2}$ に換算した重量)と、前記式(1)および下記式(7)

【0032】

【化14】



【0033】

(但し、式中 Y は水素原子もしくはメチル基であり、 R^{11} は炭素数2～5のアル

キレン基である。)

で示される繰り返し単位からなる共重合体であり、且つ前記式(1)で示される繰り返し単位と前記式(7)で示される繰り返し単位のマール比が99:1~50:50であるアクリル樹脂99~60重量%との混合物または反応物が好ましく使用される。

【0034】

前記式(6)で表わされるアルコキシシランとしては、例えばテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ*n*-プロポキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラ*n*-ブトキシシラン、テトライソブトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、*N*- β (アミノエチル) - γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、*N*- β (アミノエチル) - γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン等が挙げられ、なかでもアルキルトリアルコキシシランが好ましく、特にメチルトリメトキシシランおよびメチルトリエトキシシランが好ましい。これらは単独もしくは混合して使用できる。

【0035】

このアルコキシシランの加水分解縮合物は酸性条件下、アルコキシシランのアルコキシ基1当量に対して通常0.2~4当量、好ましくは0.5~2当量、さらに好ましくは1~1.5当量の水を用いて20~40℃で1時間~数日間加水分解縮合反応させることによって得られる。該加水分解縮合反応には酸が使用され、かかる酸としては塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、亜硝酸、過塩素酸、スルファミン酸等の無機酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、シュウ酸、コハク酸、マ

レイン酸、乳酸、パラトルエンスルホン酸等の有機酸が挙げられ、酢酸や塩酸などの揮発性の酸が好ましい。該酸は無機酸を使用する場合は通常0.0001～2規定、好ましくは0.001～0.1規定の濃度で使用し、有機酸を使用する場合はトリアルコキシシラン100重量部に対して0.1～50重量部、好ましくは1～30重量部の範囲で使用される。

【0036】

また、前記式(1)で示される繰り返し単位と前記式(7)で示される繰り返し単位のモル比が99:1～50:50の範囲であり、好ましくは97:3～55:45の範囲であり、より好ましくは95:5～60:40の範囲であるヒドロキシ基を有するアクリル樹脂が採用される。かかる範囲内であれば、透明ポリカーボネート樹脂成形体の耐熱水性が十分であり好ましい。

【0037】

かかるアクリル樹脂は、アルキルメタクリレートモノマーとヒドロキシ基を有するアクリレートまたはメタクリレートモノマーを上記範囲の割合で重合して得られるコポリマーである。かかるヒドロキシ基を有するアクリレートまたはメタクリレートモノマーとしては、具体的には、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレートおよび2-ヒドロキシプロピルメタクリレート等が挙げられ、なかでも2-ヒドロキシエチルメタクリレートが好ましく採用される。

【0038】

前記アルコキシシランの加水分解縮合物と前記ヒドロキシ基を有するアクリル樹脂の混合量比は前者が1～40重量%、好ましくは5～30重量%（ただし $R^9 - SiO_{4-r/2}$ に換算した重量）であり、後者が99～60重量%、好ましくは95～70重量%である。このような組成に調製することで、かかるアクリル樹脂からなる層は透明ポリカーボネート樹脂基材および第2層のオルガノシロキサン樹脂熱硬化層との良好な密着性を保つことができる。また、前記アルコキシシランの加水分解縮合物と前記ヒドロキシ基を有するアクリル樹脂は、上記割合の範囲で混合させた混合物、あるいは一部縮合反応させた反応物を使用できる。

【0039】

また、上記アルコキシシランの加水分解縮合物とヒドロキシ基を有するアクリル樹脂の混合物または反応物に、密着性等の物性を改良する目的で、さらにメラミン樹脂を混合することも好ましく採用される。使用するメラミン樹脂としては、例えばヘキサメトキシメチルメラミンに代表される完全アルキル型メチル化メラミン、ヘキサメトキシメチルメラミンのメトキシメチル基の一部がメチロール基になったもの、イミノ基になったもの、ブトキシメチル基になったもの、あるいはヘキサブトキシメチルメラミンに代表される完全アルキル型ブチル化メラミン等が挙げられ、ヘキサメトキシメチルメラミンに代表される完全アルキル型メチル化メラミンが好ましく使用される。これらのメラミン樹脂は単独もしくは混合して使用できる。

【0040】

メラミン樹脂の好ましい配合量は、アルコキシシランの加水分解縮合物とヒドロキシ基を有するアクリル樹脂の混合物または反応物 100 重量部に対して 1～20 重量部が好ましく、3～15 重量部がより好ましい。このような範囲で混合することにより、この塗膜樹脂層は透明ポリカーボネート樹脂基材および第 2 層のオルガノシロキサン樹脂熱硬化層との良好な密着性を保つことができる。

【0041】

本発明に用いる上記塗膜樹脂（第 1 層）を形成する方法としては、アクリル樹脂等の塗膜樹脂成分および紫外線吸収剤等の添加成分を、基材であるポリカーボネート樹脂と反応したり該ポリカーボネート樹脂を溶解したりしない揮発性の溶媒に溶解して、このコーティング組成物を透明ポリカーボネート樹脂基材表面に塗布し、次いで該溶媒を加熱等により除去することにより行われる。必要であれば溶媒の除去後にさらに 40～140℃に加熱して架橋性基を架橋させることも好ましく行われる。

【0042】

かかる溶媒としてはアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン等のエーテル類、酢酸エチル、酢酸エトキシエチル等

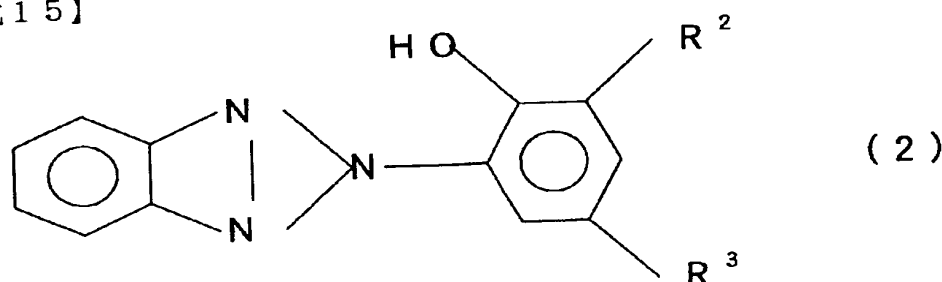
のエステル類、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、2-エトキシエタノール、4-メチル-2-ペンタノール、2-ブトキシエタノール等のアルコール類、n-ヘキサン、n-ヘプタン、イソオクタン、ベンゼン、トルエン、キシレン、ガソリン、軽油、灯油等の炭化水素類、アセトニトリル、ニトロメタン、水等が挙げられ、これらは単独で使用してもよいし2種以上を混合して使用してもよい。かかるコーティング組成物中の塗膜樹脂からなる固形分の濃度は1~50重量%が好ましく、3~30重量%がより好ましい。

【0043】

上記コーティング組成物にはポリカーボネート樹脂の耐候性を改良する目的で下記式(2)

【0044】

【化15】



【0045】

(但し、式中 R^2 は水素原子または炭素数1~5のアルキル基であり、 R^3 は炭素数6~12のアルキル基である。)

で示される構造を有する紫外線吸収剤が配合される。このような構造を有する紫外線吸収剤はポリカーボネート樹脂の光劣化に深く関与する300~320nmの紫外線に対する吸収能に特に優れ、前述のアクリル樹脂との相溶性が良好であり、紫外線吸収剤がブリードアウトし難く、また、オルガノシロキサン樹脂を熱硬化した際、塗膜層(第2層)側に移行することもほとんど無いために本発明の目的とする優れた耐摩耗性と耐候性を実現することができる。

【0046】

該紫外線吸収剤としては、具体的に2-(2-ヒドロキシ-5-ヘキシルフェ

ニル) ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3-メチル-5-ヘキシルフェニル) ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3-tert-ブチル-5-ヘキシルフェニル) ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3-tert-アミル-5-ヘキシルフェニル) ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-5-tert-オクチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3-メチル-5-tert-オクチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3-tert-ブチル-5-tert-オクチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3-tert-アミル-5-tert-オクチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-5-tert-ドデシルフェニル) ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3-メチル-5-tert-ドデシルフェニル) ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3-tert-ブチル-5-tert-オクチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3-tert-アミル-5-tert-オクチルフェニル) ベンゾトリアゾール等が挙げられ、これらは単独で使用してもよいし、2種以上を併用しても良い。特に好ましいものは2-(2-ヒドロキシ-5-tert-オクチルフェニル) ベンゾトリアゾールである。紫外線吸収剤の第1層の塗膜樹脂に対する配合量は、該塗膜樹脂層の層厚とも関係するので一概には云えないが、塗膜樹脂100重量部に対して好ましくは3~50重量部、より好ましくは5~35重量部用いられる。自動車のグレージング等の屋外用途では特に高いレベルの耐候性が要求され、配合量が3重量部以下では紫外線吸収剤による耐候性改善が不十分であり、配合量が50重量部以上になると該塗膜樹脂層(第1層)の密着性が低下したり、オルガノシロキサン樹脂を熱硬化した塗膜層側に紫外線吸収剤の一部が移行し易くなり、得られるポリカーボネート樹脂成形体の耐摩耗性が低下する場合がある。

【0047】

上記コーティング組成物にはポリカーボネート樹脂の耐候性をより改良する目的でさらに光安定剤を配合することができる。

【0048】

該光安定剤としては、例えばビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)カーボネート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル

) サクシネート、ビス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) セバケート、4-ベンゾイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-オクタノイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、ビス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) ジフェニルメタン-p, p'-ジカーバメート、ビス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) ベンゼン-1, 3-ジスルホネート、ビス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) フェニルホスファイト等のヒンダードアミン類、ニッケルビス (オクチルフェニルサルファイド、ニッケルコンプレクス-3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルリン酸モノエチラート、ニッケルジブチルジチオカーバメート等のニッケル錯体が挙げられる。これらの剤は単独もしくは2種以上を併用してもよく、塗膜樹脂100重量部に対して好ましくは0.1~5.0重量部、より好ましくは0.5~1.0重量部用いられる。

【0049】

上記コーティング組成物のポリカーボネート樹脂基材への塗布はバーコート法、ディップコート法、フローコート法、スプレーコート法、スピンコート法、ローラーコート法等の方法を、塗装される基材の形状に応じて適宜選択することができる。かかるコーティング組成物が塗布された基材は、通常常温から該基材の熱変形温度以下の温度下で溶媒の乾燥、除去が行われ、さらに必要であれば溶媒の除去後に40~140℃に加熱して架橋性基を架橋させ、第1層として、上記塗膜樹脂を積層した透明ポリカーボネート樹脂基材が得られる。

【0050】

第1層の塗膜樹脂層の厚さは、透明ポリカーボネート樹脂基材と第2層とを十分に接着し、また、前記添加剤の必要量を保持し得るのに必要な膜厚であればよく、好ましくは0.1~10 μ mであり、より好ましくは1~5 μ mである。

【0051】

前記アクリル樹脂を主とする塗膜樹脂からなる第1層を形成することにより、第2層と透明ポリカーボネート樹脂基材との密着性が良好となり、耐摩耗性および耐候性に優れた透明ポリカーボネート樹脂成形体を得ることができる。

【0052】

本発明において、上記第1層の上に次いで積層される第2層は、コロイダルシリカ（a成分）、前記式（2）で表わされるトリアルコキシシランの加水分解縮合物（b成分）および前記式（3）で表わされるテトラアルコキシシランの加水分解縮合物（c成分）からなるオルガノシロキサン樹脂を熱硬化してなる塗膜層である。

【0053】

第2層は、好適には上記コロイダルシリカ、トリアルコキシシランの加水分解縮合物およびテトラアルコキシシランの加水分解縮合物からなるオルガノシロキサン樹脂固形分、酸、硬化触媒および溶媒からなるコーティング用組成物を用いて形成される。

【0054】

a成分のコロイダルシリカとしては直径5～200nm、好ましくは5～40nmのシリカ微粒子が水または有機溶媒中にコロイド状に分散されたものである。該コロイダルシリカは、水分散型および有機溶媒分散型のどちらでも使用できるが、水分散型のものを使用すると、本発明で用いられる特定の紫外線吸収剤が、第2層の硬化の際に第2層へ浸み出し難くなり、耐候性や耐摩耗性が保持され易く好ましい。かかるコロイダルシリカとして、具体的には、酸性水溶液中で分散させた商品として日産化学工業（株）のスノーテックスO、塩基性水溶液中で分散させた商品として日産化学工業（株）のスノーテックス30、スノーテックス40、触媒化成工業（株）のカタロイドS30、カタロイドS40、有機溶剤に分散させた商品として日産化学工業（株）のMA-ST、IPA-ST、NBA-ST、IBA-ST、EG-ST、XBA-ST、NPC-ST、DMAC-ST等が挙げられる。

【0055】

b成分であるトリアルコキシシランの加水分解縮合物は、前記式（3）のトリアルコキシシランを加水分解縮合反応させたものである。

【0056】

かかるトリアルコキシシランとしては、例えばメチルトリメトキシシラン、メ

チルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 γ -メタクロキシプロピルトリメトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- β -(アミノエチル) γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β -(アミノエチル) γ -アミノプロピルトリエトキシシランなどが挙げられ、これらは単独もしくは混合して使用できる。

【0057】

また、特に耐摩耗性に優れたコート層を形成するコーティング用組成物を得るためには70重量%以上がメチルトリアルコキシシランであることが好ましく、実質的に全量がメチルトリアルコキシシランであることがさらに好ましい。ただし密着性の改善、親水性、撥水性等の機能発現を目的として少量のメチルトリアルコキシシラン以外の上記トリアルコキシシラン類を添加することがある。

【0058】

c成分であるテトラアルコキシシランの加水分解縮合物は前記式(4)のテトラアルコキシシランを加水分解縮合反応させたものである。かかるテトラアルコキシシランとしては、例えばテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラn-プロポキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラn-ブトキシシラン、テトライソブトキシシランなどが挙げられ、好ましくはテトラメトキシシラン、テトラエトキシシランである。これらのテトラアルコキシシランは単独もしくは混合して使用できる。

【0059】

b成分およびc成分は、該アルコキシシランの一部または全部が加水分解したもののおよび該加水分解物の一部または全部が縮合反応した縮合物等の混合物であり、これらはゾルゲル反応をさせることにより得られるものである。

【0060】

a~c成分からなるオルガノシロキサン樹脂固形分は、以下の(1)および(2)からなるプロセスを経て調製することが、沈殿の生成がなく、より耐摩耗性

に優れるコート層を得ることができ好ましく採用される。

【0061】

プロセス(1)：コロイダルシリカ分散液中で前記式(3)のトリアルコキシシランを酸性条件下加水分解縮合反応させる。

【0062】

ここで、トリアルコキシシランの加水分解反応に必要な水は水分散型のコロイダルシリカ分散液を使用した場合はこの分散液から供給され、必要であればさらに水を加えてもよい。トリアルコキシシラン1当量に対して通常1～10当量、好ましくは1.5～7当量、さらに好ましくは3～5当量の水が用いられる。

【0063】

前述のようにトリアルコキシシランの加水分解縮合反応は、酸性条件下で行う必要があり、かかる条件で加水分解を行なうために一般的には加水分解剤として酸が使用される。かかる酸は、予めトリアルコキシシランまたはコロイダルシリカ分散液に添加するか、両者を混合後に添加してもよい。また、該添加は1回或いは2回以上に分けることもできる。かかる酸としては塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、亜硝酸、過塩素酸、スルファミン酸等の無機酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、シュウ酸、コハク酸、マレイン酸、乳酸、パラトルエンスルホン酸等の有機酸が挙げられ、pHのコントロールの容易さの観点からギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、シュウ酸、コハク酸、マレイン酸等の有機カルボン酸が好ましく、酢酸が特に好ましい。

【0064】

かかる酸として無機酸を使用する場合は通常0.0001～2規定、好ましくは0.001～0.1規定の濃度で使用し、有機酸を使用する場合はトリアルコキシシラン100重量部に対して0.1～50重量部、好ましくは1～30重量部の範囲で使用される。

【0065】

トリアルコキシシランの加水分解、縮合反応の条件は使用するトリアルコキシシランの種類、系中に共存するコロイダルシリカの種類、量によって変化するので一概には云えないが、通常、系の温度が20～40℃、反応時間が1時間～数

日間である。

【0066】

プロセス(2) : (i) プロセス(1)の反応で得られた反応液に前記式(4)のテトラアルコキシシランを添加し、加水分解縮合反応せしめる、または(i) プロセス(1)の反応で得られた反応液と、予め前記式(4)のテトラアルコキシシランを加水分解縮合反応せしめておいた反応液とを混合する。

【0067】

(i) プロセス(1)の反応で得られた反応液にテトラアルコキシシランを添加し加水分解縮合反応せしめる場合、この加水分解縮合反応は酸性条件下で行われる。プロセス(1)の反応で得られた反応液は通常、酸性で水を含んでいるのでテトラアルコキシシランはそのまま添加するだけでもよいし、必要であればさらに水、酸を添加してもよい。かかる酸としては前記した酸と同様のものが使用され、酢酸や塩酸などの揮発性の酸が好ましい。該酸は無機酸を使用する場合は通常0.0001~2規定、好ましくは0.001~0.1規定の濃度で使用する、有機酸を使用する場合はテトラアルコキシシラン100重量部に対して0.1~50重量部、好ましくは1~30重量部の範囲で使用される。

【0068】

加水分解反応に必要な水はテトラアルコキシシラン1当量に対して通常1~100当量、好ましくは2~50当量、さらに好ましくは4~30当量の水が用いられる。

【0069】

テトラアルコキシシランの加水分解、縮合反応の条件は使用するテトラアルコキシシランの種類、系中に共存するコロイダルシリカの種類、量によって変化するので一概には云えないが、通常、系の温度が20~40℃、反応時間が10分間~数日間である。

【0070】

一方、(ii) プロセス(1)の反応で得られた反応液と、予め前記式(4)のテトラアルコキシシランを加水分解縮合反応せしめておいた反応液とを混合する場合は、まずテトラアルコキシシランを加水分解縮合させる必要がある。この

加水分解縮合反応は酸性条件下、テトラアルコキシシラン 1 当量に対して通常 1 ～ 1 0 0 当量、好ましくは 2 ～ 5 0 当量、さらに好ましくは 4 ～ 2 0 当量の水を用いて 2 0 ～ 4 0 ℃ で 1 時間～数日反応させることによって行われる。該加水分解縮合反応には酸が使用され、かかる酸としては前記した酸と同様のものが挙げられ、酢酸や塩酸などの揮発性の酸が好ましい。該酸は無機酸を使用する場合は通常 0. 0 0 0 1 ～ 2 規定、好ましくは 0. 0 0 1 ～ 0. 1 規定の濃度で使用し、有機酸を使用する場合はテトラアルコキシシラン 1 0 0 重量部に対して 0. 1 ～ 5 0 重量部、好ましくは 1 ～ 3 0 重量部の範囲で使用される。

【 0 0 7 1 】

前記オルガノシロキサン樹脂固形分である a ～ c 成分の各成分の混合割合はコーティング用組成物溶液の安定性、得られる硬化膜の透明性、耐摩耗性、耐擦傷性、密着性及びクラック発生の有無等の点から決められ、好ましくは a 成分が 5 ～ 4 5 重量%、b 成分が $R^4SiO_{3/2}$ に換算して 5 0 ～ 8 0 重量%、c 成分が SiO_2 に換算して 2 ～ 3 0 重量%で用いられ、さらに好ましくは該 a 成分が 1 5 ～ 3 5 重量%、該 b 成分が $R^4SiO_{3/2}$ に換算して 5 5 ～ 7 5 重量%、該 c 成分が SiO_2 に換算して 3 ～ 2 0 重量%である。

【 0 0 7 2 】

上記第 2 層に使用されるコーティング用組成物は通常さらに硬化触媒を含有する。かかる触媒としては、ギ酸、プロピオン酸、酪酸、乳酸、酒石酸、コハク酸等の脂肪族カルボン酸のリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩等のアルカリ金属塩、ベンジルトリメチルアンモニウム塩、テトラメチルアンモニウム塩、テトラエチルアンモニウム塩等の 4 級アンモニウム塩が挙げられ、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸ベンジルトリメチルアンモニウムが好ましく使用される。コロイダルシリカとして塩基性水分散型コロイダルシリカを使用し、アルコキシシランの加水分解の際に酸として脂肪族カルボン酸を使用した場合には、該コーティング用組成物中に既に硬化触媒が含有されていることになる。必要含有量は硬化条件により変化するが、a ～ c 成分からなるオルガノシロキサン樹脂固形分 1 0 0 重量部に対して、硬化触媒が好ましくは 0. 0 1 ～ 1 0 重量部であり、より好ましくは 0. 1 ～ 5 重量部である。

【0073】

前記第2層のコーティング用組成物に用いられる溶媒としては前記オルガノシロキサン樹脂固形分が安定に溶解することが必要であり、そのためには少なくとも20重量%以上、好ましくは50重量%以上がアルコールであることが望ましい。かかるアルコールとしては、例えばメタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、2-エトキシエタノール、4-メチル-2-ペンタノール、2-ブトキシエタノール等が挙げられ、炭素数1~4の低沸点アルコールが好ましく、溶解性、安定性及び塗工性の点で2-プロパノールが特に好ましい。該溶媒中には水分散型コロイダルシリカ中の水で該加水分解反応に関与しない水分、アルコキシシランの加水分解に伴って発生する低級アルコール、有機溶媒分散型のコロイダルシリカを使用した場合にはその分散媒の有機溶媒、コーティング用組成物のpH調節のために添加される酸も含まれる。pH調節のために使用される酸としては塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、亜硝酸、過塩素酸、スルファミン酸等の無機酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、シュウ酸、コハク酸、マレイン酸、乳酸、パラトルエンスルホン酸等の有機酸が挙げられ、pHのコントロールの容易さの観点からギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、シュウ酸、コハク酸、マレイン酸等の有機カルボン酸が好ましい。その他の溶媒としては水/アルコールと混和することが必要であり、例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン等のエーテル類、酢酸エチル、酢酸エトキシエチル等のエステル類が挙げられる。溶媒はa~c成分からなるオルガノシロキサン樹脂固形分100重量部に対して好ましくは50~900重量部、より好ましくは150~700重量部である。

【0074】

第2層のコーティング用組成物は、酸及び硬化触媒の含有量を調節することによりpHを3.0~6.0、好ましくは4.0~5.5に調製することが望ましい。これにより、常温でのコーティング用組成物のゲル化を防止し、保存安定性を増すことができる。該コーティング用組成物は、通常数時間から数日間更に熟

成させることにより安定な組成物になる。

【0075】

第2層のコーティング用組成物は、透明ポリカーボネート樹脂基材上に形成された第1層上にコーティングされ、加熱硬化することにより第2層が形成される。コート方法としては、バーコート法、ディップコート法、フローコート法、スプレーコート法、スピンコート法、ローラーコート法等の方法を、塗装される基材の形状に応じて適宜選択することができる。かかる組成物が塗布された基材は、通常常温から該基材の熱変形温度以下の温度下で溶媒を乾燥、除去した後、加熱硬化する。かかる熱硬化は基材の耐熱性に問題がない範囲で高い温度で行う方がより早く硬化を完了することができ好ましい。なお、常温では、熱硬化が進まず、硬化被膜を得ることができない。これは、コーティング用組成物中のオルガノシロキサン樹脂固形分が部分的に縮合したものであることを意味する。かかる熱硬化の過程で、残留する $\text{Si}-\text{OH}$ が縮合反応を起こして $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合を形成し、耐摩耗性に優れたコート層となる。熱硬化は好ましくは $50^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ の範囲、より好ましくは $80^{\circ}\text{C}\sim 160^{\circ}\text{C}$ の範囲、さらに好ましくは $100^{\circ}\text{C}\sim 140^{\circ}\text{C}$ の範囲で、好ましくは10分間～4時間、より好ましくは20分間～3時間、さらに好ましくは30分間～2時間加熱硬化する。

【0076】

第2層の厚みは、通常 $2\sim 10\mu\text{m}$ 、好ましくは $3\sim 8\mu\text{m}$ である。コート層の厚みがかかる範囲であると、熱硬化時に発生する応力のためにコート層にクラックが発生したり、コート層と基材との密着性が低下したりすることがなく、本発明の目的とする十分な耐摩耗性を有するコート層が得られることとなる。

【0077】

さらに、本発明の第1層および第2層の上記コーティング用組成物には塗工性並びに得られる塗膜の平滑性を向上する目的で公知のレベリング剤を配合することができる。配合量はコーティング用組成物100重量部に対して0.01～2重量部の範囲が好ましい。また、本発明の目的を損なわない範囲で染料、顔料、フィラーなどを添加してもよい。

【0078】

本発明で用いられる透明ポリカーボネート樹脂基材としては、ヘーズ値が10%以下のポリカーボネート樹脂が使用される。

【0079】

本発明において使用されるポリカーボネート樹脂は、通常二価フェノールとカーボネート前駆体とを界面重縮合法または溶融法で反応させて得られるものである。ここで使用される二価フェノールの代表的な例としては、ハイドロキノン、レゾルシノール、4, 4'-ジヒドロキシジフェニル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス{(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチル)フェニル}メタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(通称ビスフェノールA)、2, 2-ビス{(4-ヒドロキシ-3-メチル)フェニル}プロパン、2, 2-ビス{(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチル)フェニル}プロパン、2, 2-ビス{(3, 5-ジブromo-4-ヒドロキシ)フェニル}プロパン、2, 2-ビス{(3-イソプロピル-4-ヒドロキシ)フェニル}プロパン、2, 2-ビス{(4-ヒドロキシ-3-フェニル)フェニル}プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3-メチルブタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3-ジメチルブタン、2, 4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2-メチルブタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-4-メチルペンタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-4-イソプロピルシクロヘキサン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、9, 9-ビス{(4-ヒドロキシ-3-メチル)フェニル}フルオレン、 α , α' -ビス(4-ヒドロキシフェニル)-o-ジイソプロピルベンゼン、 α , α' -ビス(4-ヒドロキシフェニル)-m-ジイソプロピルベンゼン、 α , α' -ビス(4-ヒドロキシフェニル)-p-ジイソプロピルベンゼン、1, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-5, 7-ジメチ

ルアダマンタン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホキシド、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルケトン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテルおよび4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエステル等があげられ、なかでも2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)アルカン類が好ましく、特に、ビスフェノールAが好ましく使用される。これらは単独または2種以上を混合して使用できる。

【0080】

カーボネート前駆体としてはカルボニルハライド、カーボネートエステルまたはハロホルメート等が使用され、具体的にはホスゲン、ジフェニルカーボネートまたは二価フェノールのジハロホルメート等が挙げられる。

【0081】

上記二価フェノールとカーボネート前駆体を界面重縮合法または溶融法によって反応させてポリカーボネート樹脂を製造するに当っては、必要に応じて触媒、末端停止剤、二価フェノールの酸化防止剤等を使用してもよい。また、ポリカーボネート樹脂は三官能以上の多官能性芳香族化合物を共重合した分岐ポリカーボネート樹脂であっても、芳香族または脂肪族の二官能性カルボン酸を共重合したポリエステルカーボネート樹脂であってもよく、また、得られたポリカーボネート樹脂の2種以上の混合物であってもよい。

【0082】

界面重縮合法による反応は、通常二価フェノールとホスゲンとの反応であり、酸結合剤および有機溶媒の存在下に反応させる。酸結合剤としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物またはピリジン等のアミン化合物が用いられる。有機溶媒としては、例えば塩化メチレン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素が用いられる。また、反応促進のために例えばトリエチルアミン、テトラ-*n*-ブチルアンモニウムブロマイド、テトラ-*n*-ブチルホスホニウムブロマイド等の第三級アミン、第四級アンモニウム化合物、第四級ホスホニウム化合物等の触媒を用いることもできる。その際、反応温度は通常0~40℃、反応時間は10分~5時間程度、反応中のpHは9以上に保つのが

好ましい。

【0083】

また、かかる重合反応において、通常末端停止剤が使用される。かかる末端停止剤として単官能フェノール類を使用することができる。単官能フェノール類は末端停止剤として分子量調節のために一般的に使用され、また得られたポリカーボネート樹脂は、末端が単官能フェノール類に基づく基によって封鎖されているので、そうでないものと比べて熱安定性に優れている。かかる単官能フェノール類としては、例えばフェノール、p-tert-ブチルフェノール、p-クミルフェノールおよびイソオクチルフェノールが挙げられ、なかでもp-tert-ブチルフェノールが好ましい。

【0084】

溶融法による反応は、通常二価フェノールとカーボネートエステルとのエステル交換反応であり、不活性ガスの存在下に二価フェノールとカーボネートエステルとを加熱しながら混合して、生成するアルコールまたはフェノールを留出させる方法により行われる。反応温度は生成するアルコールまたはフェノールの沸点等により異なるが、通常120～350℃の範囲である。反応後期には系を10～0.1 Torr程度に減圧して生成するアルコールまたはフェノールの留出を容易にさせる。反応時間は通常1～4時間程度である。

【0085】

得られるポリカーボネート樹脂は、そのポリマー0.7gを100mlの塩化メチレンに溶解し、20℃で測定した比粘度で表して0.25～0.6の範囲となるものが好ましい。上記製造方法により得られたポリカーボネート樹脂は、通常のシートの製造法、例えばTダイ押出機により溶融押出法で成形する方法によって、本発明で使用される所定の厚さのポリカーボネート樹脂シートを得ることができる。

【0086】

本発明の表面を保護された透明ポリカーボネート樹脂成形体は、アクリル樹脂層を主とし、特定の紫外線吸収剤を含有する第1層並びにコロイダルシリカ、トリアルコキシシラン加水分解縮合物およびテトラアルコキシシラン加水分解縮合

物からなるオルガノポリシロキサン樹脂を熱硬化してなる第2層を有することにより、従来にない高いレベルの耐摩耗性および耐候性を持った成形体となる。

【0087】

かかる透明ポリカーボネート樹脂成形体は、航空機、車輛、自動車の窓、建設機械の窓、ビル、家、ガレージ、温室、アーケードの窓、前照灯レンズ、光学用のレンズ、ミラー、眼鏡、ゴーグル、遮音壁、信号機灯のレンズ、カーブミラー、風防、銘板、その他各種シート、フィルム等に好適に使用することができる。

【0088】

また、本発明で得られる透明ポリカーボネート樹脂成形体は、Calibrase社製CS-10F摩耗輪を使用し、荷重500g下1000回転のテーパー摩耗試験(ASTM D1044)を行い、その試験前後のヘーズ値の変化が2%以下が好ましい。これはJIS規格において、自動車前面窓ガラスの外側が、上記と同様の条件下におけるテーパー摩耗試験の試験前後のヘーズ値の変化が2%以下を要するという規格を、本発明で得られる透明ポリカーボネート樹脂成形体が満足しており、かかる成形体は、殊に自動車用の窓ガラスとして好適に使用される。

【0089】

【実施例】

以下、実施例により本発明を詳述するが本発明はもとよりこれに限定されるものではない。なお、得られた透明ポリカーボネート樹脂成形体は以下の方法によって評価した。また、実施例中の部および%は重量部および重量%を意味する。

【0090】

(1) 外観評価：目視にて試験片のコート層外観（異物の有無）、ひび割れ（クラック）の有無を確認した。

【0091】

(2) 密着性：コート層にカッターナイフで1mm間隔の100個の碁盤目を作りニチバン製粘着テープ（商品名“セロテープ”）を圧着し、垂直に強く引き剥がして基材上に残った碁盤目の数で評価した（JIS K5400に準拠）。

【0092】

(3) 耐擦傷性：試験片を#0000のスチールウールで擦った後、表面の傷つ

きの状態を目視により5段階で評価した。

【0093】

1: 500g荷重で10回擦っても全く傷つかない

2: 500g荷重で10回擦ると僅かに傷つく

3: 500g荷重で10回擦ると少し傷つく

4: 500g荷重で10回擦ると傷つく

5: 100g荷重で10回擦ると傷つく

(4) 耐摩耗性: Calibrase社製CS-10Fの摩耗輪を用い、荷重500gで1000回転テーパー摩耗試験を行い、テーパー摩耗試験後のヘーズとテーパー摩耗試験前のヘーズとの差 ΔH を測定して評価した(ASTM D1044に準拠)。

(ヘーズ = $T_d / T_t \times 100$ 、 T_d : 散乱光線透過率、 T_t : 全光線透過率)

(5) 耐熱水性: 試験片を沸騰水中に1時間浸漬した後のコート層の外観変化、密着性を評価した。

【0094】

(6) 耐候性: 試験片をサンシャインウェザーテストにて5000時間暴露し、試験片を取り出して黄色度(YI)、密着性を評価した。

【0095】

(アクリル樹脂(I)~(V)の合成)

[参考例1]

還流冷却器及び攪拌装置を備え、窒素置換したフラスコ中にメチルメタクリレート(以下MMAと略称する)95.1部、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン(以下MPTMSと略称する)12.4部、アゾビスイソブチロニトリル(以下AIBNと略称する)0.16部及び1,2-ジメトキシエタン200部を添加混合し、溶解させた。次いで、窒素気流中70℃で6時間攪拌下に反応させた。得られた反応液をn-ヘキサンに添加して再沈精製し、MMA/MPTMSの組成比95/5(モル比)のコポリマー(アクリル樹脂(I))86部を得た。該コポリマーの重量平均分子量はGPCの測定(カラム; Shodex GPCA-804、溶離液; THF)からポリスチレン換算で120000

であった。

【0096】

〔参考例2〕

MMA 90、1部、MPTMS 24、8部を用いる以外は参考例1と同様にし、MMA/MPTMSの組成比90/10（モル比）のコポリマー（アクリル樹脂（II））95部を得た。該コポリマーの重量平均分子量はポリスチレン換算で150000であった。

【0097】

〔参考例3〕

参考例1と同様のフラスコ中にMMA 90、1部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート（以下HEMAと略称する）13部、AIBN 0.14部及び1,2-ジメトキシエタン200部を添加混合し、溶解させた。次いで、窒素気流中70℃で6時間攪拌下に反応させた。得られた反応液をn-ヘキサンに添加して再沈精製し、MMA/HEMAの組成比90/10（モル比）のコポリマー（アクリル樹脂（III））80部を得た。該コポリマーの重量平均分子量はポリスチレン換算で180000であった。

【0098】

〔参考例4〕

MMA 70部、HEMA 39部、AIBN 0.18部を用いる以外は参考例3と同様にし、MMA/HEMAの組成比70/30（モル比）のコポリマー（アクリル樹脂（IV））90部を得た。該コポリマーの重量平均分子量はポリスチレン換算で80000であった。

【0099】

〔参考例5〕

参考例1と同様のフラスコ中にエチルメタクリレート（以下EMAと略称する）89.3部、MPTMS 49.6部、AIBN 0.16部及び1,2-ジメトキシエタン200部を添加混合し、溶解させた。次いで、窒素気流中70℃で6時間攪拌下に反応させた。得られた反応液をn-ヘキサンに添加して再沈精製し、EMA/MPTMSの組成比80/20（モル比）のコポリマー（アクリル樹

脂 (V)) 1 0 5 部を得た。該コポリマーの重量平均分子量はポリスチレン換算で 1 5 0 0 0 0 であった。

【0 1 0 0】

(オルガノシロキサン樹脂溶液の調製)

[参考例 6]

メチルトリメトキシシラン 1 4 2 部、蒸留水 7 2 部、酢酸 2 0 部を氷水で冷却下混合した。この混合液を 2 5℃で 1 時間攪拌し、イソプロパノール 1 1 6 部で希釈してメチルトリメトキシシラン加水分解縮合物溶液 (X) 3 5 0 部を得た。

【0 1 0 1】

[参考例 7]

テトラエトキシシラン 2 0 8 部、0. 0 1 N 塩酸 8 1 部を氷水で冷却下混合した。この混合液を 2 5℃で 3 時間攪拌し、イソプロパノール 1 1 部で希釈してテトラエトキシシラン加水分解縮合物溶液 (Y) 3 0 0 部を得た。

【0 1 0 2】

[実施例 1]

(第 1 層用組成物) 前記アクリル樹脂 (I) 1 0 部および 2 - (2' - ヒドロキシ - 5' - t - オクチルフェニル) ベンゾトリアゾール 1. 8 部をメチルイソブチルケトン 3 0 部および 2 - ブタノール 1 0 部からなる混合溶媒に溶解し、コーティング用組成物 (i - 1) を調製した。

【0 1 0 3】

(第 2 層用組成物) 水分散型コロイダルシリカ分散液 (日産化学工業 (株) 製 スノーテックス 3 0 固形分濃度 3 0 重量%) 1 0 0 部に蒸留水 2 部、酢酸 2 0 部を加えて攪拌し、この分散液に氷水浴で冷却下メチルトリメトキシシラン 1 3 0 部を加えた。この混合液を 2 5℃で 1 時間攪拌して得られた反応液に、参考例 7 で得られたテトラエトキシシラン加水分解縮合物溶液 (Y) 3 0 部および硬化触媒として酢酸ナトリウム 2 部を氷水冷却下で混合し、イソプロパノール 2 0 部で希釈してコーティング用組成物 (i i - 1) を得た。

【0 1 0 4】

透明な 0. 5 mm 厚のポリカーボネート樹脂 (以下 PC 樹脂と略称する) 製シ

ート上に、コーティング用組成物 (i-1) をワイヤバー (バーコート法) で塗布し、25℃で20分間静置後、120℃で30分間熱硬化させた。第1層の膜厚は1.4 μ mだった。次いで、該シートの被膜表面上にコーティング用組成物 (ii-1) をワイヤバーで塗布し、25℃で20分間静置後、120℃で1時間熱硬化させた。第2層の膜厚は5.0 μ mだった。得られたPC樹脂成形体の評価結果を表3に示した。

【0105】

〔実施例2〕

(第1層用組成物) 前記アクリル樹脂 (II) 10部および2-(2'-ヒドロキシ-5'-t-オクチルフェニル) ベンゾトリアゾール0.7部をメチルイソブチルケトン60部、2-ブタノール20部および2-エトキシエタノール10部からなる混合溶媒に溶解し、コーティング用組成物 (i-2) を調整した。

【0106】

(第2層用組成物) 水分散型コロイダルシリカ分散液 (日産化学工業 (株) 製 スノーテックス30 固形分濃度30重量%) 100部に酢酸20部を加えて攪拌し、この分散液に氷水浴で冷却下メチルトリメトキシシラン122部を加えた。この混合液を25℃で1時間攪拌して得られた反応液に、参考例7で得られたテトラエトキシシラン加水分解縮合物溶液 (Y) 50部および硬化触媒として酢酸カリウム1部を氷水冷却下で混合し、イソプロパノール408部で希釈してコーティング用組成物 (ii-2) を得た。

【0107】

0.5mm厚のPC樹脂製シート上に、コーティング用組成物 (i-2) をワイヤバーで塗布し、25℃で20分間静置後、120℃で30分間熱硬化させた。第1層の膜厚は3.0 μ mだった。次いで、該シートの被膜表面上にコーティング用組成物 (ii-2) をワイヤバーで塗布し、25℃で20分間静置後、110℃で2時間熱硬化させた。第2層の膜厚は3.5 μ mだった。得られたPC樹脂成形体の評価結果を表3に示した。

【0108】

〔実施例3〕

(第1層用組成物) 前記アクリル樹脂 (I I I) 7.5部および2-(2'-ヒドロキシ-5'-*t*-オクチルフェニル) ベンゾトリアゾール1.5部をメチルエチルケトン30部、メチルイソブチルケトン30部、イソプロパノール10部および2-エトキシエタノール10部からなる混合溶媒に溶解し、さらにこの溶液に参考例6で得られたメチルトリメトキシシラン加水分解縮合物溶液 (X) 10部および参考例7で得られたテトラエトキシシラン加水分解縮合物溶液 (Y) 2.5部を添加して25℃で5分間攪拌しコーティング用組成物 (i-3) を調整した。

【0109】

(第2層用組成物) 水分散型コロイダルシリカ分散液 (日産化学工業 (株) 製 スノーテックス30 固形分濃度30重量%) 60部に蒸留水15部、酢酸20部を加えて攪拌し、この分散液に氷水浴で冷却下メチルトリメトキシシラン146部を加えた。この混合液を25℃で1時間攪拌して得られた反応液にテトラメトキシシラン25部を加えた。この混合液を25℃で1時間攪拌し、硬化触媒として酢酸ナトリウム0.2部を氷水冷却下で混合し、イソプロパノール34部で希釈してコーティング用組成物 (i i-3) を調製した。

【0110】

0.5mm厚のPC樹脂製シート上に、コーティング用組成物 (i-3) をワイヤバーで塗布し、25℃で20分間静置後、120℃で30分間熱硬化させた。第1層の膜厚は2.0μmだった。次いで、該シートの被膜表面上にコーティング用組成物 (i i-3) をワイヤバーで塗布し、25℃で20分間静置後、120℃で2時間熱硬化させた。第2層の膜厚は7.0μmだった。得られたPC樹脂成形体の評価結果を表3に示した。

【0111】

[実施例4]

(第1層用組成物) 前記アクリル樹脂 (I V) 8部および2-(2'-ヒドロキシ-5'-*t*-オクチルフェニル) ベンゾトリアゾール1部をメチルエチルケトン40部、メチルイソブチルケトン20部、エタノール5.2部、イソプロパノール14部および2-エトキシエタノール10部からなる混合溶媒に溶解し、

次いでこの溶液に参考例6で得られたメチルトリメトキシシラン加水分解縮合物溶液(X) 10部を添加して25℃で5分間攪拌し、さらにかかる溶液にメラミン樹脂(三井サイテック(株)製サイメル303) 1部を添加して25℃で5分間攪拌し、コーティング用組成物(i-4)を調製した。

【0112】

(第2層用組成物) 水分散型コロイダルシリカ分散液(日産化学工業(株)製スノーテックス30 固形分濃度30重量%) 100部に蒸留水12部、酢酸20部を加えて攪拌し、この分散液に氷水浴で冷却下メチルトリメトキシシラン134部を加えた。この混合液を25℃で1時間攪拌して得られた反応液に、参考例7で得られたテトラエトキシシラン加水分解縮合物溶液(Y) 20部および硬化触媒として酢酸ナトリウム1部を加えイソプロパノール200部で希釈してコーティング用組成物(ii-4)を調製した。

【0113】

0.5mm厚のPC樹脂製シート上に、コーティング用組成物(i-4)をワイヤーで塗布し、25℃で20分間静置後、120℃で30分間熱硬化させた。第1層の膜厚は2.5μmだった。次いで、該シートの被膜表面上にコーティング用組成物(ii-4)をワイヤーで塗布し、25℃で20分間静置後、110℃で2時間熱硬化させた。第2層の膜厚は5.0μmだった。得られたPC樹脂成形体の評価結果を表3に示した。

【0114】

[実施例5]

(第1層用組成物) 前記アクリル樹脂(V) 10部および2-(2'-ヒドロキシ-3'-メチル-5'-t-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール1.8部をメチルエチルケトン40部、メチルイソブチルケトン30部およびイソプロパノール20部からなる混合溶媒に溶解し、コーティング用組成物(i-5)を調製した。

【0115】

(第2層用組成物) イソプロパノール分散型コロイダルシリカ分散液(日産化学工業(株)製 IPA-ST-S 固形分濃度25重量%) 120部に酢酸2

0部を加えて攪拌し、室温で蒸留水72部を20分間で滴下した。このようにして得られた分散液に氷水浴で冷却下メチルトリメトキシシラン130部を加えた。この混合液を25℃で1時間攪拌して得られた反応液に、参考例7で得られたテトラエトキシシラン加水分解縮合物溶液(Y)30部および硬化触媒として酢酸ナトリウム2部を氷水冷却下で混合し、イソプロパノール130部で希釈してコーティング用組成物(ii-5)を調製した。

【0116】

0.5mm厚のPC樹脂製シート上に、コーティング用組成物(i-5)をワイヤバーで塗布し、25℃で20分間静置後、120℃で30分間熱硬化させた。第1層の膜厚は1.4μmだった。次いで、該シートの被膜表面上にコーティング用組成物(ii-5)をワイヤバーで塗布し、25℃で20分間静置後、110℃で2時間熱硬化させた。第2層の膜厚は5.0μmだった。得られたPC樹脂成形体の評価結果を表3に示した。

【0117】

[比較例1]

(第1層用組成物) 前記アクリル樹脂(I)10部および2-4-ジヒドロキシベンゾフェノン1.8部をメチルイソブチルケトン30部および2-ブタノール10部からなる混合溶媒に溶解し、コーティング用組成物(i-6)を調製した。

【0118】

0.5mm厚のPC樹脂製シート上に、コーティング用組成物(i-6)をワイヤバーで塗布し、25℃で20分間静置後、120℃で30分間熱硬化させた。第1層の膜厚は1.4μmだった。次いで、該シートの被膜表面上にコーティング用組成物(ii-1)をワイヤバーで塗布し、25℃で20分間静置後、120℃で1時間熱硬化させた。第2層の膜厚は5.0μmだった。得られたPC樹脂成形体の評価結果を表3に示した。

【0119】

[比較例2]

(第1層用組成物) 前記アクリル樹脂(I)10部および2-(2'-ヒドロ

キシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール1.8部をメチルイソブチルケトン30部および2-ブタノール10部からなる混合溶媒に溶解し、コーティング用組成物(i-7)を調製した。

【0120】

0.5mm厚のPC樹脂製シート上に、コーティング用組成物(i-7)をワイヤーで塗布し、25℃で20分間静置後、120℃で30分間熱硬化させた。第1層の膜厚は1.4μmだった。次いで、該シートの被膜表面上にコーティング用組成物(ii-1)をワイヤーで塗布し、25℃で20分間静置後、120℃で1時間熱硬化させた。第2層の膜厚は5.0μmだった。得られたPC樹脂成形体の評価結果を表3に示した。

【0121】

〔比較例3〕

(第1層用組成物)前記アクリル樹脂(I)10部および2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-*t*-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール1.8部をメチルイソブチルケトン30部および2-ブタノール10部からなる混合溶媒に溶解し、コーティング用組成物(i-8)を調製した。

【0122】

0.5mm厚のPC樹脂製シート上に、コーティング用組成物(i-8)をワイヤーで塗布し、25℃で20分間静置後、120℃で30分間熱硬化させた。第1層の膜厚は1.4μmだった。次いで、該シートの被膜表面上にコーティング用組成物(ii-1)をワイヤーで塗布し、25℃で20分間静置後、120℃で1時間熱硬化させた。第2層の膜厚は5.0μmだった。得られたPC樹脂成形体の評価結果を表3に示した。

【0123】

〔比較例4〕

(第1層用組成物)前記アクリル樹脂(I)10部および2-[2'-ヒドロキシ-3'-(3'',4'',5'',6''-テトラヒドロフタルイミドメチル)-5'-メチルフェニル]ベンゾトリアゾール0.04部をメチルイソブチルケトン150部および2-ブタノール40部からなる混合溶媒に溶解し、コーティン

グ用組成物 (i-9) を調製した。なお、使用した紫外線吸収剤の溶解性が低い
ためこれ以上の濃度でコーティング用組成物中に紫外線吸収剤を含有させること
はできなかった。

【0124】

0. 5 mm厚のPC樹脂製シート上に、コーティング用組成物 (i-9) をワイヤバーで塗布し、25℃で20分間静置後、120℃で30分間熱硬化させた。
第1層の膜厚は1.4 μ mだった。次いで、該シートの被膜表面上にコーティング用組成物 (ii-1) をワイヤバーで塗布し、25℃で20分間静置後、120℃で1時間熱硬化させた。第2層の膜厚は5.0 μ mだった。得られたPC樹脂成形体の評価結果を表3に示した。

【0125】

〔比較例5〕

(第1層用組成物) 前記アクリル樹脂 (I) 10部をメチルイソブチルケトン30部および2-ブタノール10部からなる混合溶媒に溶解し、コーティング用組成物 (i-10) を調製した。

【0126】

0. 5 mm厚のPC樹脂製シート上に、コーティング用組成物 (i-10) をワイヤバーで塗布し、25℃で20分間静置後、120℃で30分間熱硬化させた。第1層の膜厚は1.4 μ mだった。次いで、該シートの被膜表面上にコーティング用組成物 (ii-1) をワイヤバーで塗布し、25℃で20分間静置後、120℃で1時間熱硬化させた。第2層の膜厚は5.0 μ mだった。得られたPC樹脂成形体の評価結果を表3に示した。

【0127】

〔比較例6〕

(第2層用組成物) 水分散型コロイダルシリカ分散液 (日産化学工業 (株) 製スノーテックス30 固形分濃度30重量%) 100部に蒸留水2部、酢酸20部を加えて攪拌し、この分散液に氷水浴で冷却下メチルトリメトキシシラン142部を加えた。この混合液を25℃で1時間攪拌し、酢酸ナトリウム2部を加えイソプロパノール236部で希釈してコーティング用組成物 (ii-6) を調

製した。

【0 1 2 8】

0. 5 mm厚のPC樹脂製シート上に、前記コーティング用組成物 (i - 1) をワイヤーで塗布し、25℃で20分間静置後、120℃で30分間熱硬化させた。第1層の膜厚は1.4 μ mだった。次いで、該シートの被膜表面上にコーティング用組成物 (i i - 6) をワイヤーで塗布し、25℃で20分間静置後、120℃で1時間熱硬化させた。第2層の膜厚は5.0 μ mだった。得られたPC樹脂成形体の評価結果を表3に示した。

【0 1 2 9】

[比較例 7]

(第2層用組成物) 氷水浴で冷却下メチルトリメトキシシラン146部、蒸留水90部、酢酸20部を混合し、該混合液を25℃で1時間攪拌して得られた反応液にテトラメトキシシラン71部を加えた。この混合液を25℃で1時間攪拌し、酢酸ナトリウム2部を加えイソプロパノール173部で希釈してコーティング用組成物 (i i - 7) を調製した。

【0 1 3 0】

0. 5 mm厚のPC樹脂製シート上に、前記コーティング用組成物 (i - 1) をワイヤーで塗布し、25℃で20分間静置後、120℃で30分間熱硬化させた。第1層の膜厚は1.4 μ mだった。次いで、該シートの被膜表面上にコーティング用組成物 (i i - 7) をワイヤーで塗布し、25℃で20分間静置後、120℃で1時間熱硬化させた。第2層の膜厚は5.0 μ mだった。得られたPC樹脂成形体の評価結果を表3に示した。

【0 1 3 1】

以下に、実施例における第1層の組成を表1に、第2層の組成を表2に、PC樹脂成形体の評価結果を表3に示した。

【0132】

【表1】

表 1

第 1 層

	プライマー 塗料	アクリル樹脂						アルコキシシラン加水分解物				メラミン 樹脂		紫外線吸収剤		膜厚 (μm)								
		構成モノマー モル比						構成アルコキシシラン 重量%		配合量 (部)	配合量 (部)	配合量 (部)	種類	配合量 (部)										
		No.	VMA	EMA	HEMA	MPTMS	配合量 (部)	WTMOS	TEOS															
実施例 1	(I-1)	(I)	95			5	10						UV-1	1.8		1.4								
実施例 2	(I-2)	(II)	90			10	10						UV-1	0.7		3.0								
実施例 3	(I-3)	(III)	90		10		7.5	80	20	2.5			UV-1	1.5		2.0								
実施例 4	(I-4)	(IV)	70		30		8	100		2	1		UV-1	1		2.5								
実施例 5	(I-5)	(V)		80		20	10						UV-2	1.8		1.4								
比較例 1	(I-6)	(I)	95			5	10						UV-3	1.8		1.4								
比較例 2	(I-7)	(I)	95			5	10						UV-4	1.8		1.4								
比較例 3	(I-8)	(I)	95			5	10						UV-5	1.8		1.4								
比較例 4	(I-9)	(I)	95			5	10						UV-6	0.04		1.4								
比較例 5	(I-10)	(I)	95			5	10						—	—		1.4								
比較例 6	(I-1)	(I)	95			5	10						UV-1	1.8		1.4								
比較例 7	(I-1)	(I)	95			5	10						UV-1	1.8		1.4								

【0133】

【表2】

第2層						
	コロイダルシリカ		トリアルコキシシラン		テトラアルコキシシラン	
	S-30 配合量 (部)	IPA-ST-S 配合量 (部)	MTMOS 配合量 (部)	TEOS 配合量 (部)	TMOS 配合量 (部)	膜厚 (μm)
実施例1	30		64	6		5.0
実施例2	30		60	10		3.5
実施例3	18		72		10	7.0
実施例4	30		66	4		5.0
実施例5		30	64	6		5.0
比較例1	30		64	6		5.0
比較例2	30		64	6		5.0
比較例3	30		64	6		5.0
比較例4	30		64	6		5.0
比較例5	30		64	6		5.0
比較例6	30		70			5.0
比較例7			72		28	5.0

【0134】

なお、表1および表2中において、

(1) MTMOS ; メチルトリメトキシシラン

(2) TEOS: テトラエトキシシラン

(3) TMOS: テトラメトキシシラン

(4) S-30: 水分散型コロイダルシリカ分散液 (日産化学工業 (株) 製 スノーテックス 30 固形分濃度 30 重量%、平均粒子径 20 nm)

(5) IPA-ST-S: イソプロパノール分散型コロイダルシリカ分散液 (日産化学工業 (株) 製 IPA-ST-S 固形分濃度 25 重量%、平均粒子径 10 nm)

を表し、トリアルコキシシランの重量部は $\text{RSiO}_{3/2}$ に換算した値を示し、トリアルコキシシランの重量部は SiO_2 に換算した値を示す。

【0135】

また、紫外線吸収剤の種類としては、

- ① UV-1; 2-(2'-ヒドロキシ-5'-*t*-オクチルフェニル) ベンゾトリアゾール
- ② UV-2; 2-(2'-ヒドロキシ-3'-メチル-5'-*t*-オクチルフェニル) ベンゾトリアゾール
- ③ UV-3; 2-4-ジヒドロキシベンゾフェノン
- ④ UV-4; 2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル) ベンゾトリアゾール
- ⑤ UV-5; 2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-*t*-ブチルフェニル) ベンゾトリアゾール
- ⑥ UV-6; 2-[2'-ヒドロキシ-3'-(3'', 4'', 5'', 6''-テトラヒドロフタルイミドメチル)-5'-メチルフェニル] ベンゾトリアゾールを示す。

【 0 1 3 7 】

【発明の効果】

本発明の透明ポリカーボネート樹脂成形体は、外観、耐熱水性、密着性が良好で、特に耐摩耗性、耐候性に優れ、従来に無い高いレベルで基材表面の摩耗を防ぐことができ、殊に自動車用窓ガラスに好適に使用され、その奏する工業的效果は格別である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 外観、耐熱水性、密着性が良好で、基材表面に従来にない高いレベルの耐摩耗性を付与しうる表面が被覆された耐侯性に優れた透明ポリカーボネート樹脂成形体を提供する。

【解決手段】 透明ポリカーボネート樹脂基材の少なくとも1つの表面に、第1層として、塗膜樹脂の少なくとも50重量%がアクリル樹脂であって、且つ該アクリル樹脂は、特定のメタクリル酸誘導体の繰返し単位を50モル%以上含むアクリル樹脂と特定構造の紫外線吸収剤からなる塗膜樹脂を積層し、次いで、その上に第2層として、(A)コロイダルシリカ(a成分)、(B)トリアルコキシシランの加水分解縮合物(b成分)および(C)テトラアルコキシシランの加水分解縮合物(c成分)からなるオルガノシロキサン樹脂を熱硬化した塗膜層を積層してなることを特徴とする表面を保護された透明ポリカーボネート樹脂成形体。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000215888]

1. 変更年月日 1995年 6月19日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都千代田区内幸町1丁目2番2号

氏 名 帝人化成株式会社